

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-278162

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 F 9/09

識別記号
J 9155-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全18頁)

(21)出願番号 特願平6-95738

(22)出願日 平成6年(1994)4月8日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 安原 尚史

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 横谷 哲也

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 逢坂 宏

(54)【発明の名称】 リン酸ポリフルオロアルキルの製造方法

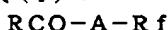
(57)【要約】

【構成】 一般式: RCO_2AR_f で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとリン酸とを反応させて、一般式: $(R_fAO)_nPO(O)(OH)$ からなるリン酸ポリフルオロアルキルを製造する方法。

【効果】 容易に入手可能なポリフルオロアルキルハライドから高収率で一般式: RCO_2AR_f なるエステルを製造した後に、リン酸類との反応による簡便な方法で、経済的かつ工業的にリン酸ポリフルオロアルキルを製造できるので、効率的な製造が困難であるポリフルオロアルコールを経由する従来法に比べてはるかに優れた製造方法を提供できる。

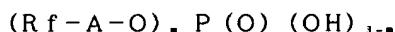
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)：



(但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1~10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、R'は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数4~25のポリフルオロアルキル基である。)で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする。

一般式(II)：



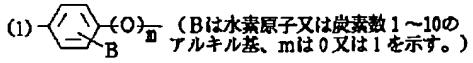
(但し、この一般式中、R'及びAは前記したものと同じであり、mは1~3の整数を示す。)で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法。

【請求項2】 Rが水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1~7のアルキル基である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 Aが単結合である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 Aは、単結合又は2価の有機基であって、2価の有機基としては、

10

(1)  (Bは水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、mは0又は1を示す。)

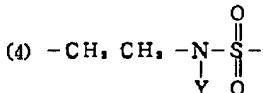
又は

(2) $-X-C(O)_m$ (Xは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1~10のアルキレン基であって酸素原子を介在することがあり、nは0又は1を示す。)

若しくは

(3) 前記(1)及び(2)を組み合わせたもの

或いは



(Yは炭素数1~2のアルキル基を示す。)

である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項5】 pK_a が2.1以下の酸の存在下に反応を行う、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】 pK_a が2.1以下の酸が硫酸又はp-トルエンスルホン酸である、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】 酸素を含む気体の流通下に反応を行う、

20 請求項2に記載の製造方法。

【請求項8】 リン酸が、オルトリニン酸、ポリリン酸及びメタリン酸からなる群より選択されるものである、請求項1~7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】 反応によって生成する一般式： RCOOH のカルボン酸を順次

||

O

反応系外へ除去する、請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】 反応を100~170°Cで行う、請求項1~9のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、界面活性剤、撥水撥油剤、離型剤などの表面処理剤、及び各種含フッ素誘導体の原料として有用なリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、リン酸ポリフルオロアルキルの製造方法としては、例えばポリフルオロアルコールとオキシハロゲン化リン、五酸化リン又はジアルキルホスファイトとを反応させる方法(特公昭48-4770号)や、ポリフルオロアルコールとビスホスホリルハライドとを反応させた後、加水分解する方法(特開昭60-64990号)などが知られている。

【0003】しかしながら、これらの方法はいずれも、高価なポリフルオロアルコールを原料として使用している。

【0004】ポリフルオロアルコールの製造方法としては、ポリフルオロアルキルハライドをアミド系化合物及

び水と反応させる方法(特公昭52-8807号)があるが、水の使用量が少なすぎる場合には、ポリフルオロアルキルハライドの転化率が低下する。

【0005】これを向上させようとして反応条件を過酷にすると、脱ハロゲン化水素反応に起因する $\text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2$ なる副生オレフィンの生成割合が多くなるか、または水の使用量を多くすると、ポリフルオロアルキルハライドの転化率を向上させ得るが、目的とするポリフルオロアルコールの選択率が低下してしまう。選択率向上のため、ポリフルオロアルキルハライドを先ず $\text{RCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}'$ なるエステルに変え、次いで加水分解反応によってポリフルオロアルコールに変えるという二段法(特公昭52-17007号)が挙げられるが、極めて大量のアミド系化合物を使用しなければならなかった。

【0006】

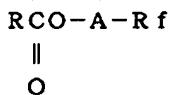
【発明が解決しようとする課題】上述のように、リン酸ポリフルオロアルキルを製造するための原料であるポリフルオロアルコールの効率的な製造方法が未だ見出されていないため、ポリフルオロアルコールを経由しない経済的かつ工業的なリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の如き

問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、一般に、酢酸エステルなどのカルボン酸エ斯特ルはリン酸とは反応しにくい（後述の比較例1参照）が、ポリフルオロアルキル基を含有するカルボン酸エ斯特ルとリン酸とは意外にも極めて高収率で反応して、リン酸ポリフルオロアルキルを効率良く製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、一般式（I）：



（但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1～10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、Rfは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数4～25のポリフルオロアルキル基である。）で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ斯特ルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする、一般式（II）：

*



RCOM ($M=\text{アルカリ金属}$) で表されるアルカリメタルカルボキシレートと反

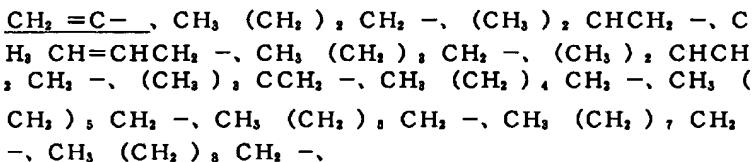
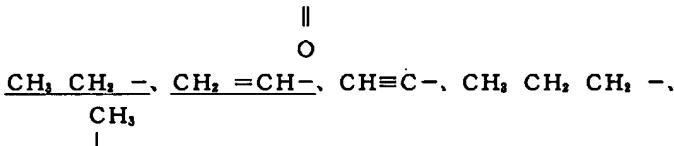
応させることによって、容易に得られる。

【0011】本発明において、原料として使用するポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ斯特ルの一般式（I）において、Rfの炭素数は特に制限がないが、通常は工業的観点から4～25が用いられる。また、Rは水素原子であってよく、或いは飽和若しくは不飽和結合を

* 含むアルキル基であれば炭素数は特に制限されないが、通常は工業的観点から1～10のアルキル基が用いられる。Rは、水素原子又は炭素数1～7のアルキル基が好ましい。

【0012】本発明において使用される代表的なポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ

ステルにおいては、例えば、 $\text{RC}-\text{O}-\text{A}-\text{Rf}$ のRは、H、 CH_3 、



【化2】



が挙げられる。ここで、アンダーラインを付した基は入手性等の点で好ましいものである（以下、同様）。

【0013】また、上記一般式（I）及び（II）において、Aは単結合又は2価の有機基であって、2価の有機基としては、

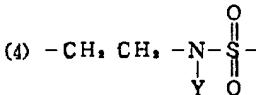
【化3】

40 (1) $\text{B}-\text{O}-\text{O}-\text{B}$ (B は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、mは0又は1を示す。) 又は

(2) $-X-\text{O}-\text{O}-\text{X}$ (X は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～10のアルキレン基であって酸素原子を介在することがあり、nは0又は1を示す。)、

若しくは

(3) 前記(1)及び(2)を組み合わせたもの
或いは

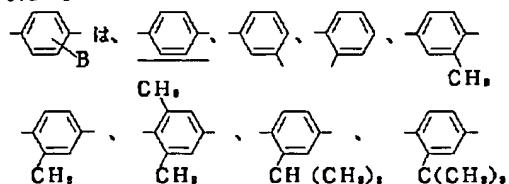


(Yは炭素数1～2のアルキル基を示す。)

で表される有機基がよい。

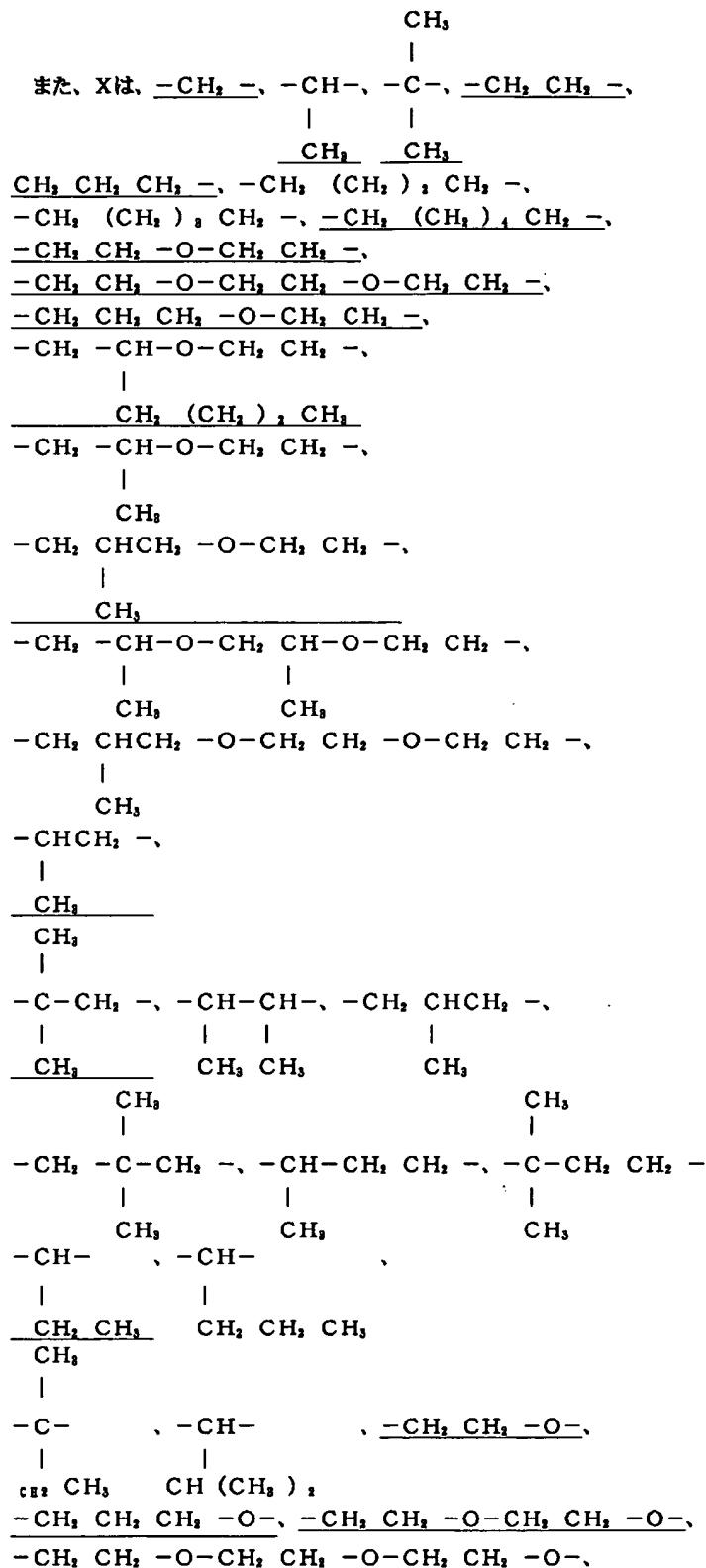
【0014】こうした2価の有機基において、

【化4】



等が挙げられる。

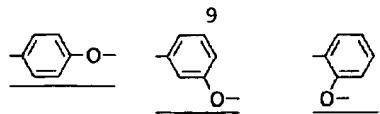
【0015】



(6)

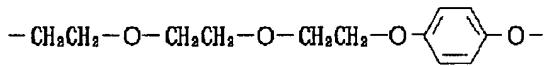
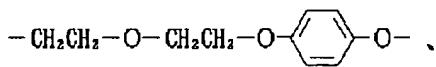
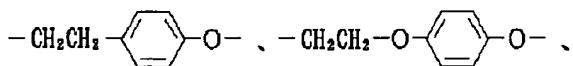
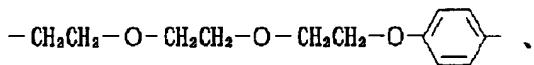
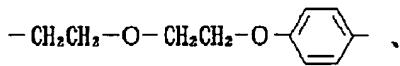
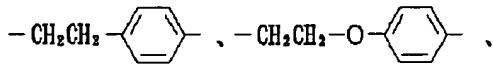
特開平7-278162

10



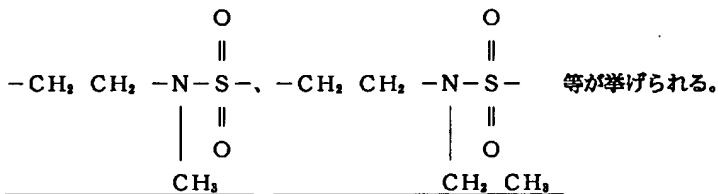
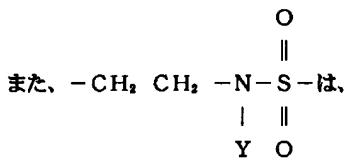
* 等が挙げられる。
【0016】また、
* 【化6】

$\text{--} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{--}_n \text{--} \text{X} \text{--} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{--}_n$ が結合したものは、



等が挙げられる。

【0017】

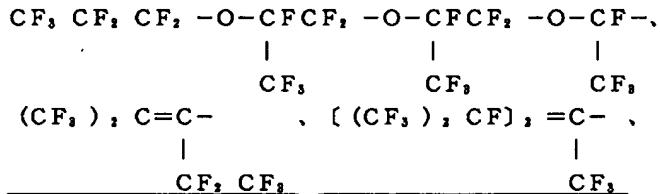
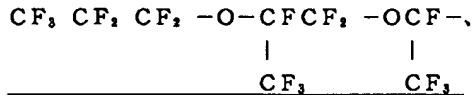


【0018】

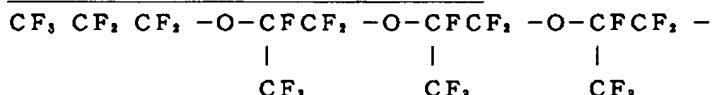
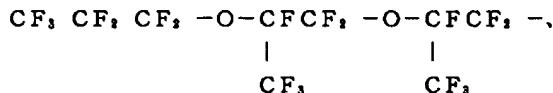
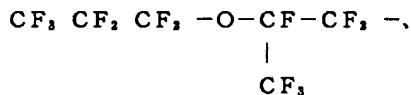
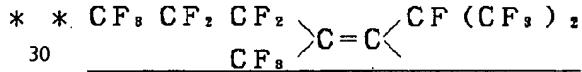
11

12

また、上記一般式(I)及び(II)におけるRfを例示すると、CF₃-, C
CF₃, CF₃ CF₂, CF₂ CF₃, (CF₃)₂, CF-, CF₃ (CF₃),
CF₂-, (CF₃)₂, C-, CF₃ (CF₃)₂, CF₂-, CF₃ (CF₂),
CF₂-, CF₃ (CF₃)₂, CF₂-, CF₃ (CF₂)₂, CF₃-, CF
(CF₃)₂, CF₂-, CF₃ (CF₃)₂, CF₂-, CF₃ (CF₂)₂, CF₃-, C
CF₂-, CF₃ (CF₃)₂, CF₂-, CF₃ (CF₂)₂, CF₂-, (CF₃)₂,
CF (CF₃)₂, CF₂-, (CF₃)₂, CF (CF₂)₂, CF₃-, (CF
),₂, CF (CF₃)₂, CF₂-, (CF₃)₂, CF (CF₂)₂, CF₃-, (
CF₃)₂, CF (CF₂)₂, CF₂-, (CF₃)₂, CF (CF₂)₂, CF₃-, (
CF₃)₂, CF (CF₂)₂, CF₂-, (CF₃)₂, CF (CF₂)₂, CF₃-, H
CF₂, CF₃-, HCF₂, (CF₃)₂, CF₃-, HCF₂, (CF₃)₂, CF₃-,
CF₂-, HCF₂, (CF₃)₂, CF₃-, HCF₂, (CF₃)₂, CF₃-, H
CF₂, CF₃ CF₂, CF₂-, HCF₂, (CF₃)₂, CF₃-, HCF₂, (CF₃)₂, CF₃-,
CF₂-, CF₃ CF₂, O-CF-, CF₂-, CF₃



【化7】



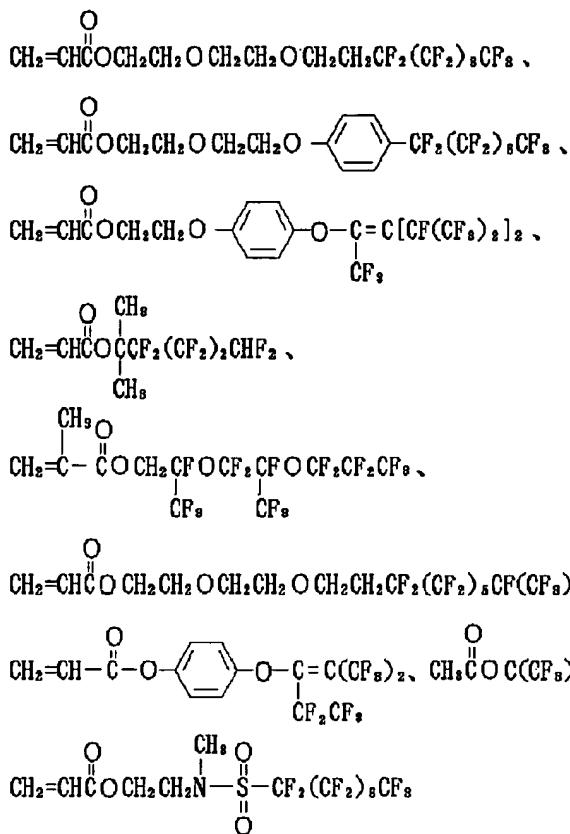
等が挙げられる。

【0019】本発明において使用される代表的なポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとしては、例えば、ギ酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エス

テル等の飽和カルボン酸エステル類及びアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル等の不飽和カルボン酸エステル類及び
【化8】

13

14

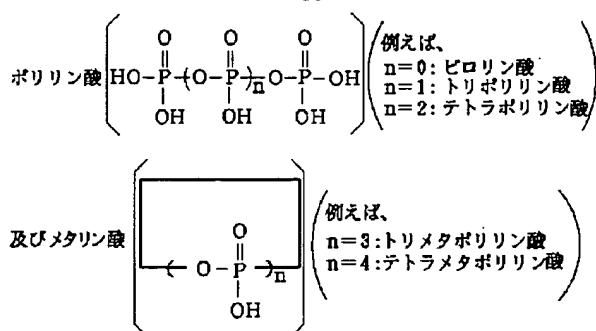


等が挙げられるが、その中でも、特に撥水撥油剤の中間体として工業的に大量生産されているポリフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルが入手容易という点で好ましい。

*【0020】本発明で用いられるリン酸類としては、オルトリリン酸(H_nPO₄)、

【化9】

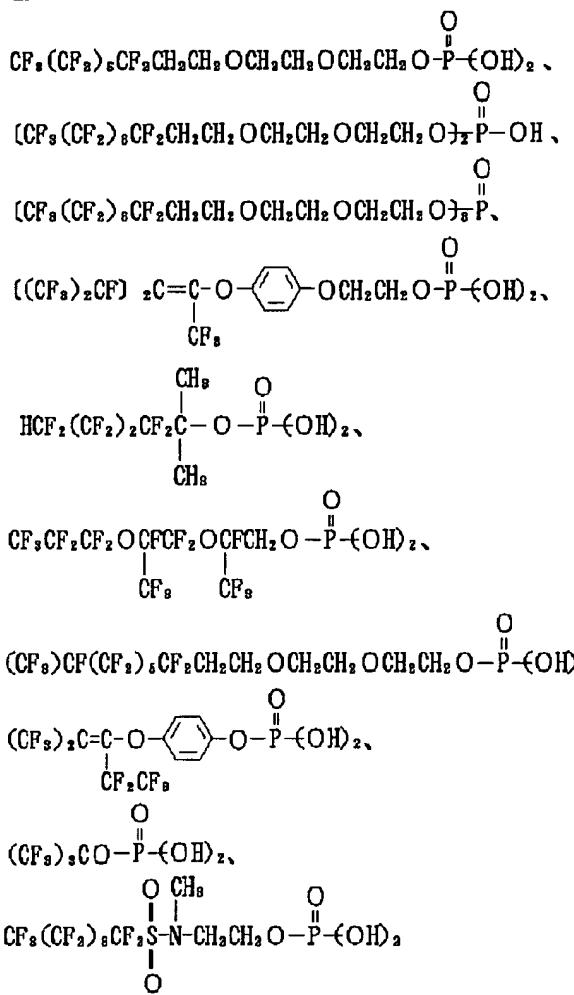
*30



からなる群より選択されたものであり、その中でも、反応中の粘度を低くするという点でオルトリリン酸が好ましい。

【0021】本発明の方法によって生成するリン酸ポリフルオロアルキルの例としては、

【化10】



等が挙げられる。

【0022】本発明の反応（広義にはエステル交換反応とも言える。）は、無触媒でも進行するが、触媒を使用する場合は、反応速度を高めるという点で、オルトリニン酸（pKa = 2.1）のpKa以下のpKaの酸、例えば、塩酸、硫酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸のような鉛酸、p-トルエンスルホン酸のような有機酸の存在下に行うのが望ましい。その中でも、蒸気圧が低いため、反応中に系外へ除去されにくい硫酸、p-トルエンスルホン酸が特に好ましい。

【0023】本発明の反応は不活性溶媒中で行うことも可能であるが、反応容器が大きくなる点及び目的物との分離操作が必要という点から、無溶媒で行うのが反応の効率上好ましい。

【0024】生成するカルボン酸（RCOOH）は反応系外へ順次除去することが望ましいが、この除去方法としては、①減圧下、②不活性ガスの流通下、③酸素を含む気体の流通下、の3つの方法が可能である。

【0025】但し、アクリル酸エステルなどの重合性化合物を原料として用いる場合には、上記①又は②の方法

では、原料のアクリル酸エステル、生成したアクリル酸が重合する可能性があり、これを防止するためにハイドロキノン等の重合禁止剤を使用すると、反応速度が低下するという現象が見られた。

【0026】また、たとえ重合禁止剤を用いて系内のアクリル酸エステルの重合を防止できても、生成するアクリル酸を系外へ除去する際、途中でアクリル酸が重合するのを防止することが困難であったが、上記③の方法を用いた場合は、原料のアクリル酸エステル、生成するアクリル酸の重合を効率よく抑制することが判明し、酸素を含む気体の中でも安全性、経済性の点で空気の流通下で反応を行うのが特に好ましい。

【0027】本発明の上記反応の反応温度は50～200°Cであってよく、特に100～170°Cが好ましい。100°Cより低い場合には、反応に長時間要するし、170°Cを超えると、原料としてアクリル酸エステルなどの重合性化合物を用いる場合は、副反応として重合反応が一部進行する。

【0028】また、この反応において、リン酸とポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとの割合は、

40 クリル酸の重合を効率よく抑制することが判明し、酸素を含む気体の中でも安全性、経済性の点で空気の流通下で反応を行うのが特に好ましい。

50 【0027】本発明の上記反応の反応温度は50～200°Cであってよく、特に100～170°Cが好ましい。100°Cより低い場合には、反応に長時間要するし、170°Cを超えると、原料としてアクリル酸エステルなどの重合性化合物を用いる場合は、副反応として重合反応が一部進行する。

【0028】また、この反応において、リン酸とポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとの割合は、

17

18

特に制限されないが、通常、後者がリン原子に対して1
～3モルで行われる。

* 【0029】
* 【発明の作用効果】

O

||

本発明は、一般式: $RCOAR_f$ で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとリン酸類とを反応させているので、容※ 易入手可能なポリフル

O

||

オロアルキルハライドから高収率で一般式: $RCOAR_f$ なるエステルを製造し

た後に、リン酸類との反応による簡単な方法で、経済的かつ工業的にリン酸ポリフルオロアルキルを製造できるので、効率的な製造が困難であるポリフルオロアルコールを経由する従来法に比べてはるかに優れた製造方法を提供できる。

【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例について更に具体的に説明するが、この実施例は本発明を何ら限定するものではない。

【0031】実施例1

$CH_2=CHCO_2$, CH_2, CH_2, C_8F_{17} , 51.8g (0.1モル)、85重量% H_3PO_4 , 11.5g (0.1モル)、 H_2SO_4 , 0.5g (0.005モル) を、気体導入管、温度計、攪拌機、蒸留塔を装備した 200ml の 4 つ口フラスコに入れ、充分に攪拌しつつ乾燥空気を 400ml/分で流通させながら 130°Cで24時間反応を行った。

【0032】その後、5mlの水を加え、90°Cで3時間攪拌した後、50mlの 1, 2-ジメトキシエタンに溶解し、充分攪拌された 1 l の冷水中に投入して沈殿させた。

【0033】沈殿物を濾過後、90°Cで減圧乾燥を行うと、49.5g の褐色の固体が得られた。 ^1H-NMR 及び $^{31}P-NMR$ で分析したところ、この化合物中に、 $(C_8F_{17}CH_2)_mP(O)(OH)_{8-m}$ ($m = 1$ が 80.1モル%、 $m = 2$ が 19.4モル%、 $m = 3$ が 0.5モル%) が 94.9モル%、 $C_8F_{17}CH_2, CH_2, OH$ が 2.7モル% が含まれていた。

モル%、原料の $CH_2=CHCOCH_2, CH_2, C_8F_{17}$ が 2.3モル% 含まれてい

た。

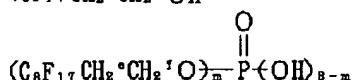
☆りであった。

【0034】出発原料及び生成物の同定データは次の通り

【化11】

^1H-NMR $CH_2=CHCOOCH_2^aCH_2^bC_8F_{17}$

$C_8F_{17}CH_2^cCH_2^dOH$



(ppm)

a : 4.45, T (a, d, f の比から各々の割合を算出)

b : 2.50, M

c : 3.95, T

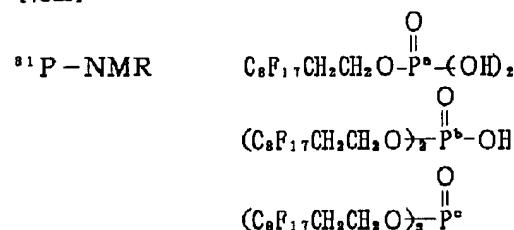
d : 2.37, M

e : 4.38, M

f : 2.67, M

【0035】

【化12】



(ppm)

a : 0.34, T

b : -1.18, M

c : -2.39, M

【0036】副生物としての $RCOOH$ のカルボン酸 ($CH_2=CHCOOH$) は、反応中に流通する乾燥空気により同伴させて、蒸留塔の上部で液化し、受器に溜ることで反応系から除去した。

【0037】実施例2

50 $CH_2=CHCO_2, CH_2, CH_2, (CF_3, CF_2)_n, C$

19

F_2CF_3 ($n=2$ が 3.1モル%、 $n=3$ が 57.0モル%、 $n=4$ が 27.9モル%、 $n=5$ が 9.3モル%、 $n=6$ が 2.1モル%、 $n=7$ が 0.4モル%、平均分子量: 569) を 56.9g (0.1モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体 54.7gを得た。

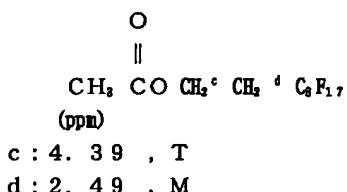
【0038】この化合物の組成は、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{C}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 73.3モル%、 $m=2$ が 26.0モル%、 $m=3$ が 0.7モル%) が 94.6モル%、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 2.6モル%、原料の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ が 2.8モル%であった。

【0039】実施例3

$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ を 51.4g (0.1モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体 5.28gを得た。

【0040】この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 74.5モル%、 $m=2$ が 24.7モル%、 $m=3$ が 0.8モル%) が 92.3モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 4.3モル%、原料の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が 3.4モル%であった。

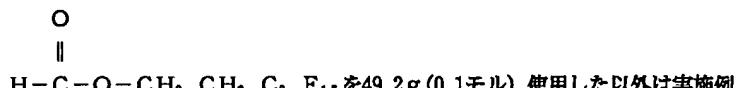
【0041】出発原料の分析データは次の通りであった。



【0042】実施例4

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ を 56.2g (0.1モル) 用い、160°Cで24時間反応を行った以外は実施例1と同様に操作し、褐色固体 51.2gを得た。

【0043】この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$



この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$

が 75.2モル%、 $m=2$ が 24.1モル%、 $m=3$ が 0.7モル★ ★%) が 94.5モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 3.0モル%、原料の $\text{HCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が



2.5モル%であった。

【0051】出発原料の分析データは次の通りであった。

* $\text{H}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 76.5モル%、 $m=2$ が 22.6モル%、 $m=3$ が 0.9モル%) が 93.4モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 2.5モル%、原料の $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が 4.1モル%含まれていた。

【0044】実施例5

85重量% H_2PO_4 の代わりに、115重量% ポリリン酸 8.52g (H_2PO_4 として 0.1モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作し、褐色固体 50.3gを得た。

【0045】この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 92.7モル%、 $m=2$ が 7.3モル%) が 90.3モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 2.6モル%、原料の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が 7.1モル%含まれていた。

【0046】実施例6

H_2SO_4 の代わりに、p-トルエンスルホン酸を 0.9g (0.005モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作し、褐色固体 51.7gを得た。

【0047】この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 75.4モル%、 $m=2$ が 24.0モル%、 $m=3$ が 0.6モル%) が 95.2モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 2.4モル%、原料の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が 2.4モル%含まれていた。

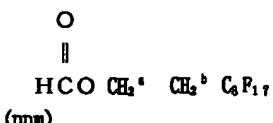
【0048】実施例7

H_2SO_4 を添加せずに実施例3と同様に操作して、褐色固体 35.0gを得た。この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 55.1モル%、 $m=2$ が 39.4モル%、 $m=3$ が 5.5モル%) が 86.4モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 0.8モル%、原料の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が 12.8モル%含まれていた。

【0049】実施例8

30 【0050】この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{m-n}$ ($m=1$ が 55.1モル%、 $m=2$ が 39.4モル%、 $m=3$ が 5.5モル%) が 86.4モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 0.8モル%、原料の $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$ が 12.8モル%含まれていた。

¹H-NMR 21



a : 4.50 , T
b : 2.67 , M

【0052】実施例9



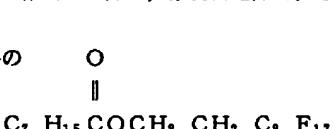
C₇H₁₅COCH₂CH₂C₆F₁₇を59.0g(0.1モル)用い、乾燥空気を400ml/分で流通させる代わりに、20mmHgの減圧下で、1 *して、褐色固体50.1gを得た。

50°C、24時間反応を行った以外は実施例1と同様に操作* 【0053】

この化合物の組成は、



(m=1が74.3モル%、m=2が24.9モル%、m=3が0.9モル%)が90.7モル%、C₆F₁₇CH₂CH₂OHが2.4モル%、原料の



が6.9モル%含まれていた。

【0054】実施例10

* 【化13】

CH₃C(=O)O--C₆F₁₇を55.4g(0.1モル)使用した
以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体53.2gを得た。

【0055】

★ ★ 【化14】

この化合物の組成は、-(C₆F₁₇--O)_mP(OH)_{8-m}
(m=1が76.2モル%、m=2が23.0モル%、m=3が0.8モル%)
が92.8モル%、C₆F₁₇--OHが2.5モル%、

原料のCH₃C(=O)O--C₆F₁₇が4.7モル%含まれていた。

【0056】実施例11

実施例2において、CH₃=CHCO₂CH₂CH₂CH₂(CF₃CF₂)_nCF₃CF₂(n=2が0.64モル%、n=3が56.01モル%、n=4が24.71モル%、n=5が10.56モル%、n=6が4.83モル%、n=7が1.87モル%、n=8が0.85モル%、n=9が0.38モル%、n=10が0.11モル%、平均分子量：592)を59.2g(0.1モル)使用した以外は実施例2と同様に操作して、褐色固体56.9gを得た。(CF₃CF₂)_nCF₃CF₂の炭素数は4~25であった。

【0057】この化合物の組成は、(CF₃CF₂)_nCF₃CF₂(CH₂CH₂O)_mP(O)(OH)

(m=1が73.3モル%、m=2が26.0モル%、m=3が0.7モル%)が94.6モル%、CF₃CF₂(CF₃CF₂)_nCH₂CH₂OHが2.6モル%、原料のCH₃=CHCO₂CH₂CH₂(CF₃CF₂)_nCF₃CF₂が2.8モル%であった。

40 【0058】比較例1

CH₃CO₂C₁₂H₂₅を22.8g(0.1モル)使用した以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体23.2gを得た。

【0059】この化合物の組成は、(C₁₂H₂₅O)_nP(O)(OH)_{8-n}(m=1が90.4モル%、m=2が9.6モル%)が9.3モル%、原料のCH₃CO₂C₁₂H₂₅が90.7モル%含まれていた。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月17日

【手続補正1】

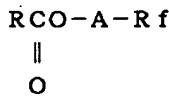
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

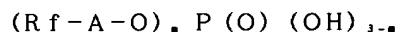
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】一般式(I) :



(但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1~10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、Rfは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1~25のポリフルオロアルキル基である。)で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする、一般式(II) :



(但し、この一般式中、Rf及びAは前記したものと同じであり、mは1~3の整数を示す。)で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】即ち、本発明は、一般式(I) : *



(M=アルカリ金属)で表されるアルカリメタルカルボキシレートと反

応させることによって、容易に得られる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

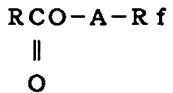
【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明において、原料として使用するポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ斯特ルの一般式(I)において、Rfの炭素数は特に制限がないが、通常は工業的観点から1~25が用いられる。また、Rは水素原子であってよく、或いは飽和若しくは不飽和結合を

*



(但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1~10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、Rfは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1~25のポリフルオロアルキル基である。)で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ斯特ルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする、一般式(II) :



(但し、この一般式中、Rf及びAは前記したものと同じであり、mは1~3の整数を示す。)で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法に係るものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明に使用するRCO₂ARfは、例えば、米国特許第3239557号の明細書に記載されるように、RfCH₂CH₂Y(Y=Br又はI)で表されるポリフルオロアルキルハライドを無水アルコール溶媒中で

含むアルキル基であれば炭素数は特に制限されないが、通常は工業的観点から1~10のアルキル基が用いられる。Rは、水素原子又は炭素数1~7のアルキル基が好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

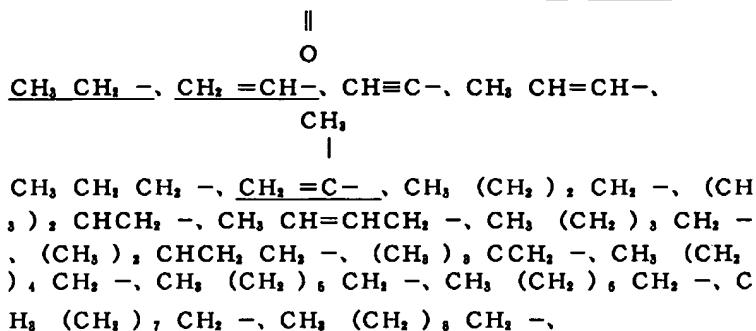
【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明において使用される代表的なポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ

ステルにおいては、例えば、 $\text{RC}-\text{O}-\text{A}-\text{R}'$ の R は、H、 CH_3 、



【化2】



が挙げられる。ここで、アンダーラインを付した基は入
手性等の点で好ましいものである（以下、同様）。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

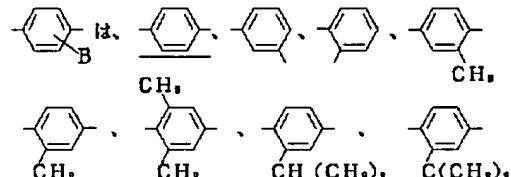
【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】こうした2価の有機基において、

【化4】



等が挙げられる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

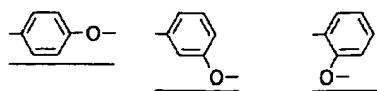
【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

CH₃
|

また、Xは、-CH₂-、-CH-、-C-、-CH₂ CH₂-、
 | |
CH₃ CH₃、CH₃ (CH₂)₂ CH₂-、
-CH₂ (CH₂)₂ CH₂-、-CH₂ (CH₂)₃ CH₂-、
-CH₂ CH₂-O-CH₂ CH₂-、
-CH₂ CH₂-O-CH₂ CH₂-O-CH₂ CH₂-、
-CH₂ CH₂ CH₂-O-CH₂ CH₂-、
-CH₂-CH-O-CH₂ CH₂-、
 |
CH₂ (CH₂)₂ CH₃
-CH₂-CH-O-CH₂ CH₂-、
 | |
CH₃ CH₃
-CH₂ CHCH₂-O-CH₂ CH-O-CH₂ CH₂-、
 | |
CH₃ CH₃
-CH₂ CHCH₂-O-CH₂ CH₂-O-CH₂ CH₂-、
 |
CH₃
-CHCH₂-、
 |
CH₃
-C-CH₂-、-CH-CH-、-CH₂ CHCH₂-、
 | | |
CH₃ CH₃ CH₃ CH₃
 | | |
CH₃ CH₃ CH₃ CH₃
-CH₂-C-CH₂-、-CH-CH₂ CH₃-、-C-CH₂ CH₃-、
 | | |
CH₃ CH₃ CH₃ CH₃
-CH-、-CH-、
 | |
CH₂ CH₃ CH₂ CH₃ CH₃
 |
-C-、-CH-、-CH₂ CH₃-O-、
 | |
CH₃ CH₃ CH (CH₃)₂
-CH₂ CH₃ CH₂-O-、-CH₂ CH₃-O-CH₃ CH₃-O-、
-CH₂ CH₃ CH₂-O-CH₂ CH₃-O-CH₃ CH₃-O-



等が挙げられる。

【手続補正8】

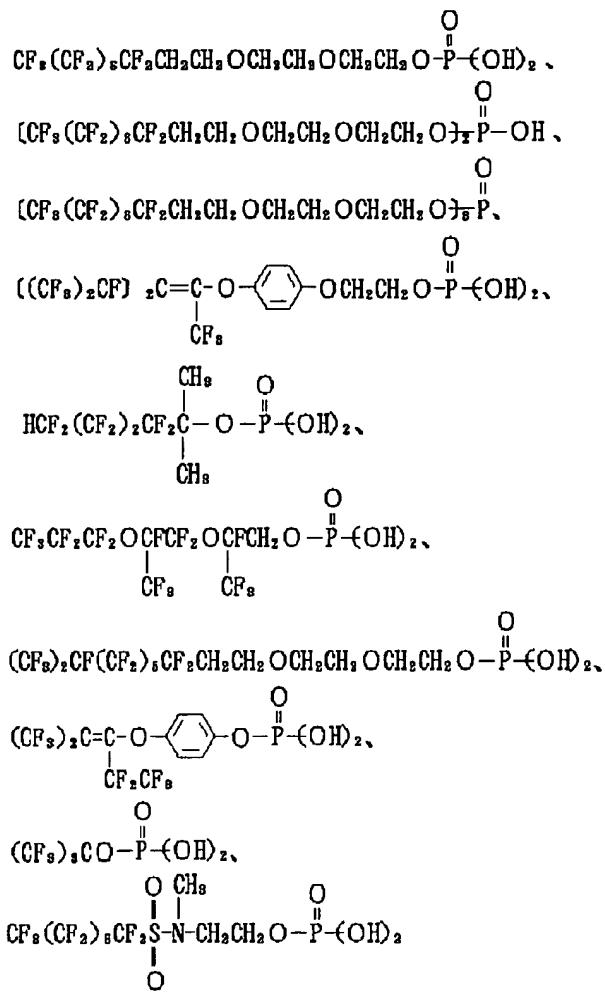
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】また、上記一般式(I)及び(II)におけるR_fは、不飽和結合又はエーテル結合を含むこともある炭素数1~25のポリフルオロアルキル基であって、それを例示すると、CF₃、CF₃ CF₂、CF₃ C₂F₅、CF₃ C₂F₇、CF₃ C₂F₉、CF₃ C₂F₁₁、CF₃ C₂F₁₃、CF₃ C₂F₁₅、CF₃ C₂F₁₇、CF₃ C₂F₁₉、CF₃ C₂F₂₁、CF₃ C₂F₂₃、CF₃ C₂F₂₅、CF₃ C₂F₂₇、CF₃ C₂F₂₉、CF₃ C₂F₃₁、CF₃ C₂F₃₃、CF₃ C₂F₃₅、CF₃ C₂F₃₇、CF₃ C₂F₃₉、CF₃ C₂F₄₁、CF₃ C₂F₄₃、CF₃ C₂F₄₅、CF₃ C₂F₄₇、CF₃ C₂F₄₉、CF₃ C₂F₅₁、CF₃ C₂F₅₃、CF₃ C₂F₅₅、CF₃ C₂F₅₇、CF₃ C₂F₅₉、CF₃ C₂F₆₁、CF₃ C₂F₆₃、CF₃ C₂F₆₅、CF₃ C₂F₆₇、CF₃ C₂F₆₉、CF₃ C₂F₇₁、CF₃ C₂F₇₃、CF₃ C₂F₇₅、CF₃ C₂F₇₇、CF₃ C₂F₇₉、CF₃ C₂F₈₁、CF₃ C₂F₈₃、CF₃ C₂F₈₅、CF₃ C₂F₈₇、CF₃ C₂F₈₉、CF₃ C₂F₉₁、CF₃ C₂F₉₃、CF₃ C₂F₉₅、CF₃ C₂F₉₇、CF₃ C₂F₉₉、CF₃ C₂F₁₀₁、CF₃ C₂F₁₀₃、CF₃ C₂F₁₀₅、CF₃ C₂F₁₀₇、CF₃ C₂F₁₀₉、CF₃ C₂F₁₁₁、CF₃ C₂F₁₁₃、CF₃ C₂F₁₁₅、CF₃ C₂F₁₁₇、CF₃ C₂F₁₁₉、CF₃ C₂F₁₂₁、CF₃ C₂F₁₂₃、CF₃ C₂F₁₂₅、CF₃ C₂F₁₂₇、CF₃ C₂F₁₂₉、CF₃ C₂F₁₃₁、CF₃ C₂F₁₃₃、CF₃ C₂F₁₃₅、CF₃ C₂F₁₃₇、CF₃ C₂F₁₃₉、CF₃ C₂F₁₄₁、CF₃ C₂F₁₄₃、CF₃ C₂F₁₄₅、CF₃ C₂F₁₄₇、CF₃ C₂F₁₄₉、CF₃ C₂F₁₅₁、CF₃ C₂F₁₅₃、CF₃ C₂F₁₅₅、CF₃ C₂F₁₅₇、CF₃ C₂F₁₅₉、CF₃ C₂F₁₆₁、CF₃ C₂F₁₆₃、CF₃ C₂F₁₆₅、CF₃ C₂F₁₆₇、CF₃ C₂F₁₆₉、CF₃ C₂F₁₇₁、CF₃ C₂F₁₇₃、CF₃ C₂F₁₇₅、CF₃ C₂F₁₇₇、CF₃ C₂F₁₇₉、CF₃ C₂F₁₈₁、CF₃ C₂F₁₈₃、CF₃ C₂F₁₈₅、CF₃ C₂F₁₈₇、CF₃ C₂F₁₈₉、CF₃ C₂F₁₉₁、CF₃ C₂F₁₉₃、CF₃ C₂F₁₉₅、CF₃ C₂F₁₉₇、CF₃ C₂F₁₉₉、CF₃ C₂F₂₀₁、CF₃ C₂F₂₀₃、CF₃ C₂F₂₀₅、CF₃ C₂F₂₀₇、CF₃ C₂F₂₀₉、CF₃ C₂F₂₁₁、CF₃ C₂F₂₁₃、CF₃ C₂F₂₁₅、CF₃ C₂F₂₁₇、CF₃ C₂F₂₁₉、CF₃ C₂F₂₂₁、CF₃ C₂F₂₂₃、CF₃ C₂F₂₂₅、CF₃ C₂F₂₂₇、CF₃ C₂F₂₂₉、CF₃ C₂F₂₃₁、CF₃ C₂F₂₃₃、CF₃ C₂F₂₃₅、CF₃ C₂F₂₃₇、CF₃ C₂F₂₃₉、CF₃ C₂F₂₄₁、CF₃ C₂F₂₄₃、CF₃ C₂F₂₄₅、CF₃ C₂F₂₄₇、CF₃ C₂F₂₄₉、CF₃ C₂F₂₅₁、CF₃ C₂F₂₅₃、CF₃ C₂F₂₅₅、CF₃ C₂F₂₅₇、CF₃ C₂F₂₅₉、CF₃ C₂F₂₆₁、CF₃ C₂F₂₆₃、CF₃ C₂F₂₆₅、CF₃ C₂F₂₆₇、CF₃ C₂F₂₆₉、CF₃ C₂F₂₇₁、CF₃ C₂F₂₇₃、CF₃ C₂F₂₇₅、CF₃ C₂F₂₇₇、CF₃ C₂F₂₇₉、CF₃ C₂F₂₈₁、CF₃ C₂F₂₈₃、CF₃ C₂F₂₈₅、CF₃ C₂F₂₈₇、CF₃ C₂F₂₈₉、CF₃ C₂F₂₉₁、CF₃ C₂F₂₉₃、CF₃ C₂F₂₉₅、CF₃ C₂F₂₉₇、CF₃ C₂F₂₉₉、CF₃ C₂F₃₀₁、CF₃ C₂F₃₀₃、CF₃ C₂F₃₀₅、CF₃ C₂F₃₀₇、CF₃ C₂F₃₀₉、CF₃ C₂F₃₁₁、CF₃ C₂F₃₁₃、CF₃ C₂F₃₁₅、CF₃ C₂F₃₁₇、CF₃ C₂F₃₁₉、CF₃ C₂F₃₂₁、CF₃ C₂F₃₂₃、CF₃ C₂F₃₂₅、CF₃ C₂F₃₂₇、CF₃ C₂F₃₂₉、CF₃ C₂F₃₃₁、CF₃ C₂F₃₃₃、CF₃ C₂F₃₃₅、CF₃ C₂F₃₃₇、CF₃ C₂F₃₃₉、CF₃ C₂F₃₄₁、CF₃ C₂F₃₄₃、CF₃ C₂F₃₄₅、CF₃ C₂F₃₄₇、CF₃ C₂F₃₄₉、CF₃ C₂F₃₅₁、CF₃ C₂F₃₅₃、CF₃ C₂F₃₅₅、CF₃ C₂F₃₅₇、CF₃ C₂F₃₅₉、CF₃ C₂F₃₆₁、CF₃ C₂F₃₆₃、CF₃ C₂F₃₆₅、CF₃ C₂F₃₆₇、CF₃ C₂F₃₆₉、CF₃ C₂F₃₇₁、CF₃ C₂F₃₇₃、CF₃ C₂F₃₇₅、CF₃ C₂F₃₇₇、CF₃ C₂F₃₇₉、CF₃ C₂F₃₈₁、CF₃ C₂F₃₈₃、CF₃ C₂F₃₈₅、CF₃ C₂F₃₈₇、CF₃ C₂F₃₈₉、CF₃ C₂F₃₉₁、CF₃ C₂F₃₉₃、CF₃ C₂F₃₉₅、CF₃ C₂F₃₉₇、CF₃ C₂F₃₉₉、CF₃ C₂F₄₀₁、CF₃ C₂F₄₀₃、CF₃ C₂F₄₀₅、CF₃ C₂F₄₀₇、CF₃ C₂F₄₀₉、CF₃ C₂F₄₁₁、CF₃ C₂F₄₁₃、CF₃ C₂F₄₁₅、CF₃ C₂F₄₁₇、CF₃ C₂F₄₁₉、CF₃ C₂F₄₂₁、CF₃ C₂F₄₂₃、CF₃ C₂F₄₂₅、CF₃ C₂F₄₂₇、CF₃ C₂F₄₂₉、CF₃ C₂F₄₃₁、CF₃ C₂F₄₃₃、CF₃ C₂F₄₃₅、CF₃ C₂F₄₃₇、CF₃ C₂F₄₃₉、CF₃ C₂F₄₄₁、CF₃ C₂F₄₄₃、CF₃ C₂F₄₄₅、CF₃ C₂F₄₄₇、CF₃ C₂F₄₄₉、CF₃ C₂F₄₅₁、CF₃ C₂F₄₅₃、CF₃ C₂F₄₅₅、CF₃ C₂F₄₅₇、CF₃ C₂F₄₅₉、CF₃ C₂F₄₆₁、CF₃ C₂F₄₆₃、CF₃ C₂F₄₆₅、CF₃ C₂F₄₆₇、CF₃ C₂F₄₆₉、CF₃ C₂F₄₇₁、CF₃ C₂F₄₇₃、CF₃ C₂F₄₇₅、CF₃ C₂F₄₇₇、CF₃ C₂F₄₇₉、CF₃ C₂F₄₈₁、CF₃ C₂F₄₈₃、CF₃ C₂F₄₈₅、CF₃ C₂F₄₈₇、CF₃ C₂F₄₈₉、CF₃ C₂F₄₉₁、CF₃ C₂F₄₉₃、CF₃ C₂F₄₉₅、CF₃ C₂F₄₉₇、CF₃ C₂F₄₉₉、CF₃ C₂F₅₀₁、CF₃ C₂F₅₀₃、CF₃ C₂F₅₀₅、CF₃ C₂F₅₀₇、CF₃ C₂F₅₀₉、CF₃ C₂F₅₁₁、CF₃ C₂F₅₁₃、CF₃ C₂F₅₁₅、CF₃ C₂F₅₁₇、CF₃ C₂F₅₁₉、CF₃ C₂F₅₂₁、CF₃ C₂F₅₂₃、CF₃ C₂F₅₂₅、CF₃ C₂F₅₂₇、CF₃ C₂F₅₂₉、CF₃ C₂F₅₃₁、CF₃ C₂F₅₃₃、CF₃ C₂F₅₃₅、CF₃ C₂F₅₃₇、CF₃ C₂F₅₃₉、CF₃ C₂F₅₄₁、CF₃ C₂F₅₄₃、CF₃ C₂F₅₄₅、CF₃ C₂F₅₄₇、CF₃ C₂F₅₄₉、CF₃ C₂F₅₅₁、CF₃ C₂F₅₅₃、CF₃ C₂F₅₅₅、CF₃ C₂F₅₅₇、CF₃ C₂F₅₅₉、CF₃ C₂F₅₆₁、CF₃ C₂F₅₆₃、CF₃ C₂F₅₆₅、CF₃ C₂F₅₆₇、CF₃ C₂F₅₆₉、CF₃ C₂F₅₇₁、CF₃ C₂F₅₇₃、CF₃ C₂F₅₇₅、CF₃ C₂F₅₇₇、CF₃ C₂F₅₇₉、CF₃ C₂F₅₈₁、CF₃ C₂F₅₈₃、CF₃ C₂F₅₈₅、CF₃ C₂F₅₈₇、CF₃ C₂F₅₈₉、CF₃ C₂F₅₉₁、CF₃ C₂F₅₉₃、CF₃ C₂F₅₉₅、CF₃ C₂F₅₉₇、CF₃ C₂F₅₉₉、CF₃ C₂F₆₀₁、CF₃ C₂F₆₀₃、CF₃ C₂F₆₀₅、CF₃ C₂F₆₀₇、CF₃ C₂F₆₀₉、CF₃ C₂F₆₁₁、CF₃ C₂F₆₁₃、CF₃ C₂F₆₁₅、CF₃ C₂F₆₁₇、CF₃ C₂F₆₁₉、CF₃ C₂F₆₂₁、CF₃ C₂F₆₂₃、CF₃ C₂F₆₂₅、CF₃ C₂F₆₂₇、CF₃ C₂F₆₂₉、CF₃ C₂F₆₃₁、CF₃ C₂F₆₃₃、CF₃ C₂F₆₃₅、CF₃ C₂F₆₃₇、CF₃ C₂F₆₃₉、CF₃ C₂F₆₄₁、CF₃ C₂F₆₄₃、CF₃ C₂F₆₄₅、CF₃ C₂F₆₄₇、CF₃ C₂F₆₄₉、CF₃ C₂F₆₅₁、CF₃ C₂F₆₅₃、CF₃ C₂F₆₅₅、CF₃ C₂F₆₅₇、CF₃ C₂F₆₅₉、CF₃ C₂F₆₆₁、CF₃ C₂F₆₆₃、CF₃ C₂F₆₆₅、CF₃ C₂F₆₆₇、CF₃ C₂F₆₆₉、CF₃ C₂F₆₇₁、CF₃ C₂F₆₇₃、CF₃ C₂F₆₇₅、CF₃ C₂F₆₇₇、CF₃ C₂F₆₇₉、CF₃ C₂F₆₈₁、CF₃ C₂F₆₈₃、CF₃ C₂F₆₈₅、CF₃ C₂F₆₈₇、CF₃ C₂F₆₈₉、CF₃ C₂F₆₉₁、CF₃ C₂F₆₉₃、CF₃ C₂F₆₉₅、CF₃ C₂F₆₉₇、CF₃ C₂F₆₉₉、CF₃ C₂F₇₀₁、CF₃ C₂F₇₀₃、CF_{3</sub}



等が挙げられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0041

【補正方法】変更

【補正内容】

〔0041〕出発原料の分析データは次の通りであった。

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0055

【補正方法】変更

【補正內容】

[0055]

¹H-NMR ||
 CH₃ CO CH₂^c CH₂^d C₆F₅
 (ppm)
 c : 4. 39 , T
 d : 2. 49 , M

【手続補正 11】

この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}-\text{C}_6H_4-O)_{m-\infty}P(OH)_{s-m}$
 ($m = 1$ が 76.2モル%、 $m = 2$ が 23.0モル%、 $m = 3$ が 0.8モル%)
 が 92.8モル%、 $C_8F_{17}-\text{C}_6H_4-OH$ が 2.5モル%、
 原料の $\text{CH}_2C=O-\text{C}_6H_4-C_8F_{17}$ が 4.7モル%含まれていた。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】実施例11

実施例2において、 $\text{CH}_2=CHCO_2$ 、 CH_2CH

$, (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ ($n = 2$ が 0.64モル%、 $n = 3$ が 56.01モル%、 $n = 4$ が 24.71モル%、 $n = 5$ が 10.56モル%、 $n = 6$ が 4.83モル%、 $n = 7$ が 1.87モル%、 $n = 8$ が 0.85モル%、 $n = 9$ が 0.38モル%、 $n = 10$ が 0.11モル%、平均分子量：592)を 59.2g (0.1モル) 使用した以外は実施例2と同様に操作して、褐色固体 56.9g を得た。